

PRODUCTION OF CUMENE HYDROPEROXIDE**Publication number:** JP3287574**Publication date:** 1991-12-18**Inventor:** ONO YUZO; SUGAWARA HARUSHIGE; OKAWA TAKASHI; TAKAGI TAKEHIKO**Applicant:** MITSUI TOATSU CHEMICALS**Classification:**

- international: *B01J23/02; B01J27/232; C07B61/00; C07C407/00; C07C409/10; B01J27/232; C07B61/00; B01J23/02; B01J27/20; C07B61/00; C07C407/00; C07C409/00; B01J27/20; C07B61/00; (IPC1-7): B01J23/02; B01J27/232; C07B61/00; C07C407/00; C07C409/10*

- European:**Application number:** JP19900084840 19900402**Priority number(s):** JP19900084840 19900402**Report a data error here****Abstract of JP3287574**

PURPOSE:To safely obtain in high selectivity with side reactions suppressed the title compound useful as an oxidizing agent etc., by liquid phase oxidation of cumene in the presence of alkali metal etc., with the pH of the reaction fluid specified. **CONSTITUTION:**A liquid phase oxidation of cumene is performed at 80-130 deg.C under a pressure of 10kg/cm² in the presence of O₂ or O₂-contg. gas. In this case, the pH of the reaction fluid is regulated to 3-6 and the reaction is made in the presence of ≤10 equivalents per ton of the cumene of alkali metal and/or alkaline earth metal, thus giving the objective compound. Side reactions such as organic acid formation and the inhibition of the oxidation due to phenol will be suppressed, leading to no significant drop-off of the oxidation rate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平3-287574

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月18日

C 07 C 409/10

B 01 J 27/232

C 07 C 407/00

// B 01 J 23/02

C 07 B 61/00

8018-4H

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 クメンハイドロパーオキシサイドの製造方法

⑮ 特 願 平2-84840

⑯ 出 願 平2(1990)4月2日

⑰ 発 明 者 小 野 有 三 大阪府高石市綾園2丁目14-1-43

⑰ 発 明 者 菅 原 晴 茂 大阪府高石市西取石3丁目16-1-201

⑰ 発 明 者 大 川 尚 大阪府高石市西取石3丁目9-6-616

⑰ 発 明 者 高 木 岳 彦 大阪府高石市西取石3丁目9-1-144

⑰ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

クメンハイドロパーオキシサイドの製造方法

2. 特許請求の範囲

クメンを酸素又は酸素含有ガスの存在下に、液相酸化してクメンハイドロパーオキシサイドを製造する方法に於いて、反応液の水素イオン濃度(pH)が3~6の範囲であり、かつアルカリ金属及び／又は、アルカリ土類金属の存在下に反応を行う事を特徴とするクメンハイドロパーオキシサイドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、クメンを液相酸化してクメンハイドロパーオキシサイド(以下CHPと称する)を製造する方法に関する。

(従来技術)

クメンを酸化してCHPを合成する反応は、クメン法フェノールプロセスの重要な工程であり、又CHPも各種反応の酸化剤として多く利用されてい

る。

クメンの酸化は、液相状態で酸素又は、酸素含有ガスの存在下に、好ましくは数気圧の加圧下で行われる。反応により生成する物質はCHP以外では、ジメチルフェニルカルビノール(以下C'no1と称する)とアセトフェノン(以下A'noneと称する)が大半を占めるが、辛酸、酢酸等の有機酸も一部副生する。CHPは酸性領域では分解し易い物質であり、有機酸の生成による反応液pHの低下は、反応収率上好ましくないと言われていた。又、アルカリ領域に於いてもCHPは分解する。それ故、クメンの液相酸化反応は中性~弱アルカリ性域に於いて行われるのが一般的である。そこで、従来の方法に於いては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ塩類を添加する事により、反応液を中性~弱アルカリ性域に保った状態で反応が行われていた。

一方、アルカリ塩類の添加は、反応収率上有利でないとも言われており、特公昭54-9185にはアルカリ塩類の添加を行わない方法が記載されてい

る。又、特公昭55-8502 にはpH 3~6 の範囲で反応を行う方法が記載されているが、この方法もアルカリ塩類の添加を行っていない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らの検討によると、アルカリ塩類の添加を行わない方法に於いては従来法に比べてCHPの選択性は向上するが、有機酸やフェノール等の副生が多く、これらの物質が酸化反応を阻害するためか酸化速度が従来法に比べて低い。特に20重量%以上のCHP 濃度下での反応に於いてこの傾向が強い。この事は反応器の容積効率が低下する事につながり、工業的に好ましくない。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記問題点につき鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明のクメンハイドロパーオキシドの製造方法はクメンを酸素又は酸素含有ガスの存在下に、液相酸化してクメンハイドロパーオキシドを製造する方法に於いて、反応液の水素イオン濃度(pH)が3~6 の範囲であり、かつアルカリ金

属及び/又は、アルカリ土類金属の存在下に反応を行う事を特徴とし、C'no1 やA'none等の主要副生物及び有機酸やフェノールの副生が少なく、かつ酸化速度の低下の少ないクメンの酸化方法を提供するものである。

ここで言うpHは、反応液と水を1:1 ~1:2 の割合で混合し、十分攪とうして後、オイル相から分離した水相中のpHを意味するものであり、又、有機酸は遊離している有機酸と上記金属塩の合計量を示す。

本発明の方法によると、反応液のpHは3~6、好ましくは3.5~5.5 が良い。又、添加する金属は、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、及び/又はカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属であり、一般的にはこれら金属の炭酸塩や水酸化物等のアルカリ性物質が用いられる。又、この場合は水溶液として添加されるのが通常である。これら金属の添加量は通常はクメン1トン当たり10グラム当量以下、好ましくは0.1 ~6 グラム当量が良い。

一般に水は、上記添加物を反応液中へ分散する目的で添加されているが、水の蒸発による反応熱の除去にも利用される。しかし、過剰水の添加はCHPの選択性を低下する事につながり、好ましくない。本発明の方法によると、供給する水の量は、反応器中で蒸発した後の反応液中の水の濃度が1.5 重量%以下、好ましくは0.1~1.0 重量%が良い。ここで言う水とは、クメン、CHP 等からなるオイル相中に溶解している水及び未溶解でオイル相中に分散している水の合計量をさす。反応温度は80~130 °C、好ましくは90~120 °Cが良く、これより低いと酸化速度が極めて遅くなり、逆に高くなると副生物の生成量が多くなる。反応圧力は一般的には10kg/cm以下で行われる。反応液中のCHP 濃度は、次の段階で行われるCHPの濃縮に要するエネルギーを考えると、工業的には高い程好ましい。しかし、高濃度CHP 下での反応はCHPの選択性の低下につながり、一般的には40重量%以下が好ましい。特にアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の添加を行わない方法に於いては、

同じpH域においても酸化速度が低い事に加えて25 ~30重量%CHP 濃度の所から酸化速度の低下が見られる。しかし、本発明の方法では、25~35重量%のCHP 濃度に於いても、酸化速度の低下は殆ど見られず、かつ有機酸やフェノールの副生が少ない。

(実施例)

以下実施例により、本発明の方法を更に具体的に説明する。尚、説明の中で用いる酸化速度及び、酸化効率は、次式で定義される。

$$\text{酸化速度} = \frac{\text{単位時間に生成したCHPの重量}}{\text{反応器内液相の容積}}$$

$$\text{酸化効率} = \frac{\text{生成CHPのモル数}}{\text{生成CHP, C'no1, A'noneのモル数の和}}$$

実施例1

内径30cm、液深2.7mのステンレス製反応器に、CHPを2重量%含有したクメンを毎時36kg、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液を毎時0.4kgの速度で連続的に供給した。又、流出ガス中の酸素濃度が5モル%になる様に空気を連続的に供給し105

て、7 kg/cm²ゲージ圧力の下で反応を行った。反応液中のpHは、4.8であり、水、CHP、有機酸及びフェノールの濃度はそれぞれ、0.3重量%、25重量%、50重量ppm及び1重量ppmであった。又、この時の酸化速度は、41 kg/m³・Hrであり、酸化効率は92%であった。

実施例 2

クメンの供給速度を毎時30 kg、炭酸ナトリウム水溶液の供給速度を、毎時0.35 kgとした以外は、実施例 1と同じ方法で反応を行った。

反応液中のpHは3.8であり、水、CHP、有機酸及びフェノールの濃度はそれぞれ0.4重量%、29重量%、120重量ppm、12重量ppmであった。又、この時の酸化速度は40 kg/m³・Hrであり、酸化効率は90%であった。

比較例 1

クメンの供給速度を毎時33 kgとし、供給する炭酸ナトリウム水溶液の濃度及び供給速度を0.7重量%及び毎時1.5 kgとした以外は、実施例 1と同じ方法で反応を行った。

ると反応液中の有機酸量は、従来の方法と大差は見られない。これ故、安全性の面に於いても、アルカリ塩類を添加しない方法に比べてはるかに改善される。

反応液中のpHは、8.5であり、水、CHP、有機酸及びフェノールの濃度はそれぞれ1.4重量%、28重量%、110重量ppm及び4重量ppmであった。又、この時の酸化速度は42 kg/m³・Hr、酸化効率は87.5%であった。

比較例 2

クメンの供給速度を毎時27 kgとし、炭酸ナトリウム水溶液の供給を行わなかった以外は実施例 1と同じ方法で反応を行った。反応液のpHは3.2であり、CHP、有機酸及びフェノールの濃度はそれぞれ28重量%、500重量ppm及び70重量ppmであった。又、この時の酸化速度は34 kg/m³・Hr、酸化効率は90%であった。

〔発明の効果〕

本発明の方法によると、副生する有機酸やフェノールによる酸化反応の阻害が抑制され、酸化速度の大きな低下もなく、クメンハイドロパーオキシドの選択率を向上させる事が可能となる。又、有機酸の蓄積は、クメンハイドロパーオキシドの酸分解の危険性を含んでいるが、本方法によ